

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06212114
PUBLICATION DATE : 02-08-94

APPLICATION DATE : 29-05-92
APPLICATION NUMBER : 04180245

APPLICANT : UBE IND LTD;

INVENTOR : TAKAI KUNIO;

INT.CL. : C09D127/12 C09D 5/00 C09D183/04 C09D185/00

TITLE : HEAT-RESISTANT COATING MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a coating material which can give a coating film having excellent heat resistance and high hardness and being resistant to the fixation of oily stains.

CONSTITUTION: The coating material is prepared by dispersing or dissolving a polemetallocarbosilane, a silicone resin, an inorganic filler, a powdery fluoroplastic, an alkylalkoxy-silane and an alkoxide of a metal selected from among titanium, zirconium and aluminum in an organic solvent.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-212114

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 127/12	P F J	9166-4 J		
5/00	P P G	6904-4 J		
183/04	P M U	8319-4 J		
185/00	P M W	7308-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全4頁)

(21)出願番号 (22)出願日	特願平4-180245 平成4年(1992)5月29日	(71)出願人 (72)発明者 (72)発明者
-------------------------	------------------------------------	---------------------------------------

(71)出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 西原 義夫
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社内

(72)発明者 高井 邦男
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社内

(54)【発明の名称】 耐熱性塗料

(57)【要約】

【目的】優れた耐熱性を有し、硬度が高く、かつ油汚れが固着しにくい耐熱性塗料を提供することである。

【構成】ポリメタロカルボシラン、シリコーン樹脂、無機充填材、粉末状のフッ素樹脂、アルキルアルコキシラン、及びチタン、ジルコニウム及びアルミニウムから選択される金属のアルコキシドが有機溶剤に分散又は溶解されていることを特徴とする耐熱性塗料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリメタロカルボシラン、シリコーン樹脂、無機充填材、粉末状のフッ素樹脂、アルキルアルコキシシラン、及びチタン、ジルコニウム及びアルミニウムから選択される金属のアルコキシドが有機溶剤に分散又は溶解されていることを特徴とする耐熱性塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高温下での使用に耐え、かつ油汚れが固着しにくい耐熱性塗料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】特開昭62-54768号公報には、ポリメタロカルボシラン、シリコーン樹脂及び無機充填材が有機溶剤に分散又は溶解された耐熱性塗料が開示されている。上記公報に記載の耐熱性塗料は、空気中での焼成焼付けが可能であり、これから得られる塗膜は耐熱性の優れると共に良好な耐食性、耐衝撃性を示すという、利点を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】他方、上記公報に記載されている塗料を一般的な焼成焼付け温度である250～450℃に加熱してポリメタロカルボシランを硬化させて得られる塗膜は、鉛筆硬度が2H～3Hであって比較的硬度が低く、塗膜に傷が付きやすいという解決すべき問題点を有している。また、上記公報に記載の塗料から形成される塗膜の表面に付着する油汚れは簡単には除去することができない。この油汚れはアルカリ性の液体を用いて除去できるものの、上記塗膜はアルカリ性液体に対して充分な耐性を有していないという解決すべき問題点を有している。

【0004】本発明の目的は、優れた耐熱性を有し、硬度が高く、かつ油汚れが固着しにくい耐熱性塗料を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明によれば、ポリメタロカルボシラン、シリコーン樹脂、無機充填材、粉末状のフッ素樹脂、アルキルアルコキシシラン、及びチタン、ジルコニウム及びアルミニウムから選択される金属のアルコキシドが有機溶剤に分散又は溶解されている耐熱性塗料が提供される。本発明におけるポリメタロカルボシランは、それ自体公知の有機ケイ素重合体であり、例えば、特公昭61-49335号公報、同62-60414号公報、同63-37139号公報、同63-49691号公報に記載の方法に従って調製することができる。これら公報の記載は本明細書の一部として参照される。ポリメタロカルボシランの代表的な製法は、数平均分子量が200～1000のポリカルボシランとチタンあるいはジルコニウムのアルコキシドと反応させる方法である。この反応によ

って、ポリカルボシランが、その骨格中のケイ素原子の一部が酸素原子を介してチタン原子あるいはジルコニウム原子で結合された、数平均分子量が700～1000、000の架橋重合体であるポリメタロカルボシランが得られる。上記ポリメタロカルボシランの有機溶剤溶液が宇部興産(株)からチラノコート▲R▼ワニスタイルとして市販されている。

【0006】本発明におけるシリコーン樹脂の具体例としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサンなどの純シリコーン樹脂、純シリコーン樹脂をアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などの変成樹脂と反応させた変成シリコーンが挙げられる。シリコーン樹脂の配合割合は、ポリメタロカルボシラン100重量部当たり、10～900重量部、特に50～500重量部であることが好ましい。シリコーン樹脂の配合割合が過度に小さいと焼付け塗膜の可撓性が低下し、その割合が過度に高くなると焼付け塗膜の耐熱性及び耐食性が低下する。

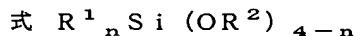
【0007】本発明におけるフッ素樹脂の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、エチレン/フルオロエチレン交互重合体、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン/パーフルオロスルホニルフルオライドビニルエーテル共重合体が挙げられる。これらのフッ素樹脂は、例えば、日刊工業新聞社発行のプラスチック材料講座6「フッ素樹脂」に記載されている。上記フッ素樹脂の中でも、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体は、耐熱性及び離型性が良好であり、かつ溶融粘度が低く塗料から形成される塗膜中に均一に分散するという優れた特長を有しており、好ましく使用される。粉末状のフッ素樹脂の平均粒径は一般には5～50μmである。フッ素樹脂は本発明の耐熱性塗料から形成される塗膜に撥油性を付与し、このため塗膜に油汚れが付着し難いと共に、付着した油汚れを簡単に拭き取ることができる。

【0008】フッ素樹脂の配合割合は、ポリメタロカルボシラン100重量部当たり、10～200重量部、特に20～100重量部であることが好ましい。フッ素樹脂の配合割合が過度に小さいと塗膜に充分な撥油性を付与することができず、その配合割合を過度に大きくしても塗膜の撥油性がより向上することがなく工業的に意味がない。

【0009】本発明における無機充填材としては、酸化物、ホウ化物、リン酸塩、ケイ酸塩、ケイ化物、窒化物及び炭化物から選ばれる少なくとも一種が使用される。その例としては、マグネシウム、カルシウム、バリウ

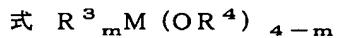
ム、チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ケイ素の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、ホウ化物、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムあるいは亜鉛のホウ酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩が挙げられる。無機充填材の配合割合は、ポリメタロカルボシラン100重量部当たり、10～900重量部、特に50～500重量部であることが好ましい。無機充填材の配合割合が過度に小さいと、塗膜の密着性が低下し、その割合が過度に高くなると塗膜の可撓性が低下する。

【0010】本発明におけるアルキルアルコキシシランとしては、

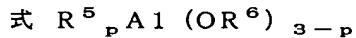


(式中、R¹及びR²は、それぞれ、アルキル基を示し、nは1～3である。)で表される化合物が一般的に使用される。その具体例としては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリメチルブトキシシランなどが挙げられる。アルキルアルコキシシランの配合割合は、ポリメタロカルボシラン100g当たり、0.02～1モル、特に0.05～0.5モルであることが好ましい。アルキルアルコキシシランの配合割合が過度に小さいと塗装塗膜の硬度が充分ではなく、その配合割合が過度に大きくなると塗装塗膜の基材への初期密着性が低下する。

【0011】本発明におけるチタン、ジルコニウム及びアルミニウムから選択される金属のアルコキシドとしては、



(式中、R³及びR⁴は、それぞれ、アルキル基を示し、Mはチタン又はジルコニウムを示し、mは1～3である。)で表される化合物、又は



(式中、R⁵及びR⁶は、それぞれ、アルキル基を示し、pは1～2である。)で表される化合物が使用される。その具体例としては、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラメトキシジルコニウム、テトラブロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、メチルトリブトキシチタン、ジメチルジエトキシチタン、エチルトリブトキシジルコニウム、ジメチルジブトキシジルコニウム、トリメチルエトキシチタン、トリエトキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウム、トリブロポキシアルミニウムが挙げられる。上記の金属アルコキシドの配合割合は、ポリメタロカルボシラン100g当たり、0.1～5モル、特に0.25～2モルであることが好ましい。金属アルコキシドの配合割合が過度に小さいと塗装塗膜の硬度が充分でなく、その配合割

合が過度に高くなると塗料としての安定性が損なわれ、短期間の保存中にゲル化する。

【0012】本発明における有機溶剤としては、ポリメタロカルボシラン及びシリコーン樹脂の溶解能がある溶剤であればすべて使用することができる。その具体例としては、トルエン、キシレン、n-ブタノール、イソブタノール、酢酸ブチル、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、エチルセロソルブ、セロソルブアセテートが挙げられる。有機溶剤の使用割合は、塗膜形成性成分の種類及び配合割合に応じて種々異なるが、本発明の開示に従って当業者が適宜決定することができる。

【0013】本発明の耐熱性塗料は、金属基材、あるいはセラミック、耐火レンガなどの非金属基材に、刷毛塗り、ロールコーティング、スプレー、浸漬などのそれ自体公知の手段で塗布され、ついで乾燥され、焼付けされる。本発明の耐熱性塗料の塗布量は20～100g/m²であることが好ましい。塗布量が過度に小さいと塗膜にピンホールが発生しやすくなり、耐食性が低下する。他方、塗布量が過度に大きいと塗膜が高温下又は冷熱サイクルに曝される際に塗膜にクラックが発生しやすくなる。

【0014】焼付け温度は、150℃以上、特に200℃以上であることが好ましい。焼付け温度が過度に低いと塗料成分の一つであるポリメタロカルボシランの硬化が充分に起こらず、塗膜の強度が低くなると共に耐衝撃性が低下する。尚、塗料の塗装後に被塗装物が150℃以上の使用環境に置かれる場合には焼付け工程を省略することもできる。

【0015】

【発明の効果】本発明の耐熱性塗料は、これを所望の固体表面に塗布し、150℃以上で焼付けすることにより、高温下での使用に耐え、硬度が高く、かつ油汚れが固着しにくい塗膜を与えるので、油汚れの発生しやすい調理用器具、工業用部品及び化学装置等の塗装に好適に使用される。

【0016】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示す。実施例において特別の言及がない限り、「%」及び「部」は、それぞれ、「重量%」及び「重量部」を示す。形成される塗膜の鉛筆硬度はJIS K 5400に従って測定した。塗膜の耐熱性は次のようにして評価した。被塗装物を100℃で200時間空気オーブン中に保持した後、オーブンから取り出して空气中で徐冷し、次いで塗膜に1mmピッチのクロスカットをカッターナイフで入れ、この部分に粘着セロファンテープを貼り付け、それを急激に剥がした後の塗膜の剥離の有無を調べた。塗膜の剥離が認められないものを耐熱性「良」とし、一部でも剥離が認められたものを耐熱性「不良」とした。

【0017】塗膜の耐食性は次のようにして評価した。被塗装物を400℃で200時間空気オーブン中に保持し、ついで4%食塩水を200時間噴霧した後の塗膜の

外観を50倍の顕微鏡で観察した。鋸の発生が認められないものを耐食性「良」とし、鋸の発生が認められたものを耐食性「不良」とした。

【0018】塗膜の付着した油汚れの拭き取り易さ（耐食用油汚染性）は次のようにして評価した。被塗装物の上に、約 $10\text{ }\mu\text{m}$ のサラダ油の油滴を数カ滴下し、30℃で1時間空気オーブン中に保持した後、オーブンから取り出して空气中で徐冷し、次いで濡れたガーゼで汚れを除去した後の塗膜の外観を検査した。塗膜に異物の付着がなく油の付着した痕跡も認められないものを耐食用油汚染性「良」とし、一部でも異物の付着があるものあるいは油の付着した痕跡が認められるものを耐食用油汚染性「不良」とした。

【0019】実施例1

ポリチタノカルボシランの50%キシレン溶液（宇部興産（株）製、チラノコート▲R▼ワニスタイル）100部、メチルフェニルポリシロキサンの50%キシレン溶液（東芝シリコーン社製、TSR-116）100部、炭化ケイ素粉末100部、メチルトリメトキシシラン15部、テトラブトキシチタン250部、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（三井デュポンフロロケミカル製、MP-10）50部、及びキシレン50部をミキサーで混合して耐熱性塗料を調製した。これとは別に基材として厚さ0.6mm

のステンレス鋼板（SUS 316L）をアセトンで脱脂した後に風乾した。前記耐熱性塗料を基材にスプレーガンで約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 厚さに塗装し、空気オーブン中で300℃で25分焼成焼付けした後に徐冷した。得られた塗膜の鉛筆硬度は9H以上であり、耐熱性及び耐食用油汚染性は「良」であった。

【0020】比較例1

メチルトリメトキシシラン、テトラブトキシチタン及びテトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体を配合しなかった以外は実施例1を繰り返した。得られた塗膜の耐熱性は「良」であったが、鉛筆硬度は2Hであり、耐食用油汚染性も「不良」であった。

【0021】実施例2

テトラブトキシチタンに代えて、テトラブトキシジルコニウム280部を使用した以外は実施例1を繰り返した。得られた塗膜の鉛筆硬度は9H以上であり、耐熱性及び耐食用油汚染性は「良」であった。

【0022】実施例3

テトラブトキシチタンに代えて、トリプトキシアルミニウム200部を使用した以外は実施例1を繰り返した。得られた塗膜の鉛筆硬度は9H以上であり、耐熱性及び耐食用油汚染性は「良」であった。